

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.681'682/22'24

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА $A^{III}B^{VI}$

© 1998 г. В. Н. Томашик*, О. В. Серицан*, В. И. Грыцив**, З. Ф. Томашик*

*Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

**Житомирский государственный педагогический институт, Украина

Поступила в редакцию 02.04.96 г.

На основании анализа экспериментальных данных и результатов термодинамических расчетов установлено, что наличие или отсутствие обменного химического взаимодействия монохалькогенидов галлия, индия и таллия можно с достаточной надежностью оценивать по температурной зависимости термодинамического потенциала Гиббса с учетом характера взаимодействия исходных компонентов в бинарных системах, ограничивающих конкретную тройную систему.

Халькогениды элементов IIIA подгруппы имеют значительные величины удельного сопротивления, малые подвижности носителей тока, высокий коэффициент термо-ЭДС, низкую теплопроводность, легко напыляются без разложения, сохраняют полупроводниковый тип проводимости в жидком состоянии [1]. Такие свойства свидетельствуют о перспективности вышеуказанных веществ в качестве полупроводниковых материалов. При практическом использовании рабочий полупроводниковый элемент всегда находится в контакте с металлическими токоведущими частями, в результате этого в зоне контакта возможно протекание различных физико-химических взаимодействий с образованием эвтектик, твердых растворов или новых фаз [2–4]. Свойства образующихся в зоне контакта веществ могут значительно отличаться как от свойств проводника, так и от свойств металла, что и приводит к образованию в приконтактной области пор и трещин.

В процессе изготовления различных полупроводниковых приборов весьма остро стоят вопросы выбора коммутационных материалов, способных обеспечить химическую инертность к полупроводнику и стабильность в рабочем режиме прибора. Для этого необходимо знать характер взаимодействия полупроводников с различными металлами.

Цель настоящей работы – обобщение и анализ литературных данных о взаимодействии металлов с монохалькогенидами галлия, индия и таллия и сравнение этих данных с результатами расчетов термодинамического потенциала Гиббса (ΔG_T) реакций вытеснения:



В таблице приведены все имеющиеся в литературе экспериментальные данные (отмечены звездочкой) о характере физико-химического

взаимодействия монохалькогенидов галлия, индия и таллия с металлами, а также результаты оценки возможного обменного взаимодействия по проведенным нами расчетам термодинамического потенциала Гиббса согласно методике [5].

Соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты, указаны в таблице. В случае In, Ge, Sn, Fe и Ni термодинамический потенциал Гиббса обменного взаимодействия рассчитывали с учетом образования соответственно In_2X_3 , GeX_2 , SnX_2 , FeX_2 и NiX_2 , однако результаты не отличались от данных, полученных с учетом образования соответственно InX , GeX , SnX , FeX , NiX и приведенных в таблице.

Анализируя данные таблицы, можно отметить, что (по экспериментальным данным) GaS химически взаимодействует только с Sn [6], GaSe – с Ti [12] и Yb [13], GaTe – с Yb [23], InS – с Cd [32], InSe – с Yb [34] и Sb [38], InTe – с Ho [40] и, возможно, с Sb [43] (хотя по данным [41, 42] система InTe–Sb является квазибинарной), а TlSe – с Sb [49, 50]. Остальные экспериментально изученные системы $A^{III}B^{VI}$ –M являются квазибинарными.

Расчет термодинамического потенциала Гиббса проводили для всех исследованных систем $A^{III}B^{VI}$ –M, за исключением систем с участием монохалькогенидов таллия, термодинамические свойства которых изучены недостаточно, а также систем с участием Yb. Как видно из таблицы, термодинамические расчеты обменного взаимодействия проводили для всех шести систем монохалькогенидов галлия и индия, хотя экспериментально могла быть исследована лишь одна из шести систем $A^{III}B^{VI}$ –M. Это давало возможность прогнозировать характер физико-химического взаимодействия в экспериментально не изученных системах указанного типа.

Характер взаимодействия в системах $A^{III}B^{VI}-M$

	Cd (CdX)	In (InX)	Tl	Sm (SmX)	Ho (HoX)	Yb	Ge (GeX)	Sn (SnX)	
GaS	H	H	B*[12]	B B*[6]	B	B*[13]	H	H	
GaSe	H	H H*[11]		B	B		H H*[14, 15]	H H*[16]	
GaTe	H	H		B	B		H H*[24–26]	H	
InS	B B*[32]	—		B	B		H H*[33]	H	
InSe	B	—		B	B B*[40]		B*[34]	H H*[35]	H H*[16, 36]
InTe	B	—		B			H	H	
TlS TlSe							H*[48]		

	Pb (PbX)	Sb (Sb ₂ X ₃)	Bi (Bi ₂ X ₃)	Mn (MnX)	Fe (FeX)	Co (CoX ₂)	ni (NiX)
GaS	H H*[7]	H H*[8]	H H*[9]	B H*[10]	H	H	H
GaSe	H H*[17, 18]	H H*[19, 20]	H H*[21, 22]	B	H	H	H
GaTe	H	H	H H*[27, 28]	H/B H*[29]	H H*[30]	H H*[31]	H H*[31]
InS	H	H	H	B	H	H	H
InSe	H H*[37]	H B*[38]	H	B H*[39]	H	H	H
InTe	H	H H*[41, 42] B*[43]	H H*[44, 45]	B H*[46]	H H*[47]	H	H
TlS TlSe		B*[49, 50]					

Примечание. в – взаимодействует; н – не взаимодействует; н/в – не взаимодействует при низких температурах и взаимодействует при высоких; * экспериментальные результаты. В скобках приведены соединения, с учетом образования которых проводили термодинамические расчеты.

До настоящего времени исследован характер физико-химического взаимодействия в 35 системах $A^{III}B^{VI}-M$, причем для 29 из них можно сравнить экспериментальные результаты с данными термодинамических расчетов. Из таблицы видно, что для 5 из 29 систем наблюдаются несоответствия между экспериментом и расчетом, что, как и в случае систем $A^{IV}B^{VI}-M$ [5], составляет ~17%. Из этих пяти несоответствий для системы InTe–Sb экспериментальные данные противоречивы: согласно [43] сурьма химически взаимодействует с InTe с образованием InSb, а по данным [41, 42] система InTe–Sb является квазибинарной, т.е. термодинамические расчеты совпадают с экспери-

ментальными результатами одних авторов и не совпадают с данными других. Для системы InSe–Sb также наблюдается несоответствие расчетных данных с экспериментальными: согласно [38], при взаимодействии Sb с InSe образуются InSb и In₂Se₃. Если в схему расчетов включить возможность образования антимонида индия, то, вероятно, в данном случае результаты расчетов совпадут с экспериментальными данными.

Остальные три случая несоответствия расчетных данных с экспериментальными относятся к системам $A^{III}B^{VI}-Mn$: результаты расчета во всех случаях указывают на наличие в системах обмен-

ного химического взаимодействия (только в случае системы GaTe-In при низких температурах компоненты во взаимодействие не вступают), а по экспериментальным данным все изученные системы являются квазибинарными. Такие расхождения могут быть объяснены либо недостаточной точностью значений термодинамических параметров халькогенидов марганца, либо ошибками при экспериментальном изучении систем $A^{III}B^{VI}$ -Mn, либо кинетическими ограничениями, в результате которых скорость обменного взаимодействия оказывается ничтожно малой и в процессе экспериментального исследования строится метастабильная диаграмма состояния.

Таким образом, как и в случае систем $A^{II}B^{VI}$ -M и $A^{IV}B^{VI}$ -M [5, 51], сравнение экспериментальных результатов о характере физико-химического взаимодействия монохалькогенидов галлия и индия с металлами с данными термодинамических расчетов показывает, что расчеты температурного изменения термодинамического потенциала Гиббса обменных реакций в системах $A^{III}B^{VI}$ -M с достаточной надежностью позволяют определить наличие или отсутствие химического взаимодействия в каждой конкретной системе. Такая оценка становится более надежной, если наряду с термодинамическими расчетами проанализировать диаграммы состояния бинарных систем, ограничивающих каждую конкретную тройную систему, и учесть стабильность всех существующих бинарных фаз.

Таким образом, наличие или отсутствие обменного химического взаимодействия монохалькогенидов галлия, индия и таллия можно с достаточной надежностью оценивать по температурной зависимости термодинамического потенциала Гиббса с учетом характера взаимодействия исходных компонентов в бинарных системах, ограничивающих конкретную тройную систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведева З.В. Халькогениды элементов ШБ подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968. 216 с.
2. Заргарова М.И., Кахраманов К.М., Магерамов А.А., Рошаль Р.М. Физико-химические основы выбора контактных материалов. Баку: Элм, 1990. 168 с.
3. Каганович Э.Б., Свечников С.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1992. № 22. С. 1.
4. Piotrowska A., Kaminska E. // Pr. Instytutu Technologii Elektronowej CEMI. 1990. № 3. Р. 31.
5. Томашик В.Н., Грыцив В.И. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1027.
6. Алиева О.А., Алиев О.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 12. С. 1963.
7. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1330.
8. Аждарова Д.С., Джалил-заде Т.А. // Исследование в области неорган. и физ. химии. Баку: Элм, 1974. С. 128.
9. Рустамов П.Г., Садыхова С.А., Сеидова Н.А. // Азерб. хим. журн. 1974. № 1. С. 127.
10. Бабаева П.К., Аждарова Д.С., Халилов А.О. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 7. С. 1206.
11. Балицкий А.И. Диаграммы состояния и фазовые переходы в системах GaSe-InSe и GaSe-In. Львов, 1981. 12 с. // Деп. в ОНИИТЕХим, Черкассы, № 705хн - Д81.
12. Бабанлы М.Б., Зо Чан Ген, Кулиев А.А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 8. С. 2086.
13. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Ильясов Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1801.
14. Рустамов П.Г., Мовсум-заде А.А. // Азерб. хим. журн. 1974. № 3. С. 122.
15. Thiebault C., Guen L., Eholie R., Flahaut F. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1975. № 5-6. Part 1. Р. 967.
16. Гаджиева А.З., Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. // Азерб. хим. журн. 1975. № 6. С. 130.
17. Балицкий А.И., Луцык Н.Ю., Стахира И.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 11. С. 1988.
18. Eholie R., Flahaut F. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. № 4. Р. 1245.
19. Федоров П.И., Смарина Е.И., Рощина А.В. // Химия и хим. технология. М., 1972. С. 360.
20. Федоров П.И., Смарина Е.И., Рощина А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 8. С. 1251.
21. Eholie R., Flahaut F. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. № 4. Р. 1250.
22. Садыхова С.А., Сеидова Н.А. // Исследования в области неорган. и физ. химии. Баку: Элм, 1974. С. 139.
23. Алиев О.М., Рустамов П.Г., Ильясов Т.М. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 5. С. 1280.
24. Загарова М.И., Акперов М.М. // Азерб. хим. журн. 1972. № 2. С. 124.
25. Kra G., Eholie R., Flahaut F. // C. R. Acad. Sci. 1977. V. C284. № 21. Р. 889.
26. Kra G., Eholie R., Flahaut F. // Ann. chim. (France). 1978. V. 3. № 4-5. Р. 257.
27. Рустамов П.Г., Сеидова Н.А., Шахбазов М.Г. // Азерб. хим. журн. 1975. № 2. С. 68.
28. Рустамов П.Г., Сеидова Н.А., Шахбазов М.Г. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 3. С. 764.
29. Аждарова Д.С., Рустамов П.Г., Бабаева П.К. // Азерб. хим. журн. 1983. № 6. С. 112.
30. Рустамов П.Г., Бабаева П.К., Аскерова Н.К. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 5. С. 1296.
31. Рустамов П.Г., Бабаева П.К., Аскерова Н.К. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 817.
32. Касък Р., Конпел Х. // Изв. АН ЭстССР. Химия, геол. 1975. Т. 24. № 3. С. 210.
33. Бабаева П.К. // Исследования в области неорган. и физ. химии. Баку: Элм, 1974. С. 131.

34. Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Агаев А.Б. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 3. С. 538.
35. Рустамов П.Г., Бабаева П.К. // Азерб. хим. журн. 1976. № 3. С. 75.
36. Рустамов П.Г., Гаджиева А.З., Мардахаев Б.Н. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 2. С. 518.
37. Меликова З.Д., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 10. С. 2877.
38. Рагимова В.М., Алиева З.Г., Садыхова С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 12. С. 3146.
39. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. // Азерб. хим. журн. 1980. № 4. С. 118.
40. Агаев А.Б., Ахмедова Дж.А., Рустамов П.Г. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 366.
41. Бобров В.И., Горелова Н.Н., Ланге В.Н. и др. // Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. Кишинев: Изд-во АН МолдССР, 1970. С. 167.
42. Дашевский М.Я., Молодцова Е.В., Дицман С.А., Куприянова Т.А. // Свойства полупроводниковых твердых растворов, обусловленные структурными компонентами. Томск, 1978. С. 112.
43. Gregory M.J. // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. № 3. P. 265.
44. Bologna D.F., Peretti E.A. // Trans. Am. Soc. Met. 1963. V. 56. P. 194.
45. Алиев Ф.Г., Алиева З.Г., Рустамов П.Г., Алиев А.Ф. // Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим наук. 1975. № 1. С. 55.
46. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. // Азерб. хим. журн. 1983. № 2. С. 124.
47. Бабаева П.К., Аждарова Д.С., Касумова Р.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 876.
48. Туркина Е.Ю., Кожина И.И., Орлова Г.М., Образцов А.А. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 497.
49. Бабанлы М.Б., Джафаров Я.И., Кулиев А.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2599.
50. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1438.
51. Томашик В.Н., Грыцив В.И. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 1376.